



(12) Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 236 091 A5

4(51) C 07 D 333/36

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) AP C 07 D / 279 836 5

(22) 20.08.85

(44) 28.05.86

(71) siehe (73)

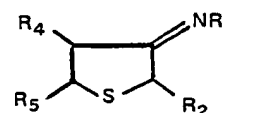
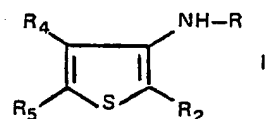
(72) Schneider, Hermann, Dr., DE

(73) SANDOZ Ltd., 4002 Basel, CH

(54) Verfahren zur Herstellung von N-Thienylchloracetamiden

(57) Die Erfindung betrifft die Herstellung von Verbindungen der Formel II, worin R eine C₁₋₄Alkoxy-C₂₋₄alkyl-Gruppe ist, deren C₁₋₄Alkoxy-Gruppe durch mindestens 2 Kohlenstoffatomen getrennt ist vom N-Atom worin R gebunden ist, R₂ und R₄ unabhängig voneinander für CH₃ oder C₂H₅ stehen und R₅ H oder CH₃ bedeutet, aus Verbindungen der Formel I, worin R, R₂, R₄ und R₅ obige Bedeutung besitzen, und die weitere Umsetzung der so hergestellten Verbindungen der Formel II zu bekannten N-(Thien-3-yl)-chloracetamiden.

Formeln I und II



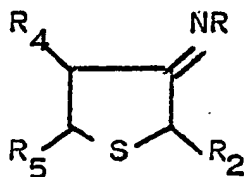
Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der Formel II



II,

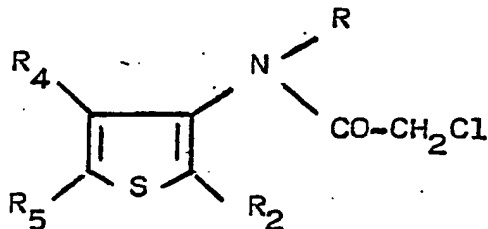
worin R eine C₁-C₄Alkoxy-C₂₋₄alkyl-Gruppe ist, deren C₁₋₄Alkoxy-Gruppe durch mindestens 2 Kohlenstoffatome getrennt ist vom N-Atom, woran R gebunden ist, R₂ und R₄ unabhängig voneinander für CH₃ oder C₂H₅ stehen, und R₅ H oder CH₃ bedeutet, gekennzeichnet dadurch, daß man eine Verbindung der Formel I



I,

worin R, R₂, R₄ und R₅ die in diesem Punkt angegebene Bedeutung besitzen, dehydriert.

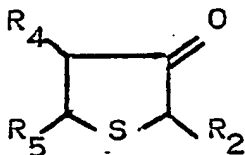
2. Verfahren nach Punkt 1 zur Herstellung einer Verbindung der Formel III



III,

worin R, R₂, R₄ und R₅ die im Punkt 1 angegebene Bedeutung besitzen, gekennzeichnet dadurch, daß man eine Verbindung I zu einer Verbindung II hydriert und die so erhaltene Verbindung N-chloracetyliert.

3. Verfahren nach Punkt 1 oder 2, gekennzeichnet dadurch, daß die Verbindungen der Formel I durch Umsetzung eines Tetrahydrothiophen-3-ons der Formel IV



IV,

worin R, R₂, R₄ und R₅ die im Punkt 1 angegebene Bedeutung besitzen, mit einem Amin der Formel V



V,

worin R die im Punkt 1 angegebene Bedeutung besitzt, erhalten werden.

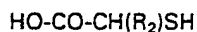
4. Verfahren nach den Punkten 1 bis 3, gekennzeichnet dadurch, daß die Verbindungen der Formel IV durch Cyclisierung einer Verbindung der Formel VI



VI,

worin R₂, R₄ und R₅ die im Punkt 1 angegebene Bedeutung besitzen, erhalten werden.

5. Verfahren nach Punkt 4, gekennzeichnet dadurch, daß die Verbindungen der Formel VI durch Addition einer Verbindung der Formel VII



VII,

worin R₂ die im Punkt 1 angegebene Bedeutung besitzt, an einer Verbindung der Formel VIII



VIII,

- worin R_4 und R_5 die im Punkt 1 angegebene Bedeutung besitzen, erhalten werden.
6. Verfahren nach Punkt 4 oder 5, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Addition einer Verbindung der Formel VII an einer Verbindung der Formel VIII, und die Cyclisierung einer Verbindung der Formel VI in Gegenwart eines tert. Amines oder eines Acetates von Fe, Ni(II) oder Co(II) erfolgen.
 7. Verfahren nach Punkt 6, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Addition und Cyclisierung in Gegenwart eines Acetates von Fe, Ni(II) oder Co(II) durchgeführt wird.
 8. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 7, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Dehydrierung einer Verbindung der Formel I katalytisch mittels O_2 oder mittels eines Oxydationsmittels durchgeführt wird.
 9. Verfahren nach Punkt 8, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Dehydrierung katalytisch erfolgt.
 10. Verfahren nach Punkt 8, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Dehydrierung mit Hilfe eines Oxydationsmittels erfolgt.
 11. Verfahren nach Punkt 10, **gekennzeichnet dadurch**, daß das Oxydationsmittel gewählt ist aus der Reihe Schwefel, Thionylchlorid und Sulfurylchlorid.
 12. Verfahren nach Punkt 11, **gekennzeichnet dadurch**, daß das Oxydationsmittel Thionylchlorid ist.
 13. Verfahren nach einem der Punkte 2 bis 12, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Verbindung der Formel II als Hydrochlorid-N-chloracetyliert wird.
 14. Verfahren nach einem der Punkte 2 bis 13 zur Herstellung von N-(2,4-Dimethylthien-3-yl)-N-(1-methoxyprop-2-yl)-chloracetamid.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die vorliegende Erfindung betrifft die Herstellung neuer Tetrahydrothien-3-ylidenimine und die Verwendung solcher Imine zur Produktion von N-Thienylchloracetamiden, von Herbiziden.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

N-Thienylchloracetamide sind bekannte Herbizide. Tetrahydrothien-3-ylidenimine sind bekannte Zwischenprodukte für die Herstellung dieser Herbizide.

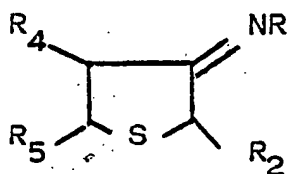
N-Thienylchloracetamide und Tetrahydrothien-3-ylidenimine sind in der GB-Patentanmeldung 2114566A beschrieben. Genannte Anmeldung beschreibt verschiedene Verfahren zur Herstellung von N-Thienylchloracetamiden, jedoch erlaubt keines der darin oder in sonstiger Literatur beschriebenen Verfahren die Herstellung dieser Verbindungen, ausgehend von leicht zugänglichen Ausgangsverbindungen.

Ziel der Erfindung

Mit der Erfindung wird ein Verfahren zur Herstellung neuer Tetrahydrothien-3-ylidenimine bereitgestellt, die zur Produktion von N-Thienylchloracetamiden als Zwischenprodukte verwendet werden können. Die Herstellung der N-Thienylchloracetamide erfolgt damit ausgehend von leicht zugänglichen Ausgangsverbindungen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, ein elegantes Verfahren zur Produktion von N-Thienylchloracetamiden aufzufinden. Die Erfindung betrifft neue Tetrahydrothiophenimine der Formel I

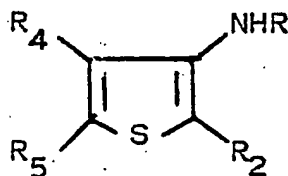


I,

worin R eine C_1-C_4 -Alkoxy- C_2-C_4 -alkyl-Gruppe ist, deren C_1-C_4 -Alkoxy-Gruppe durch mindestens zwei Kohlenstoffatome getrennt ist vom A-Atom, woran R gebunden ist,

R_2 und R_4 unabhängig voneinander für CH_3 oder C_2H_5 stehen, und R_5 H oder CH_3 bedeutet.

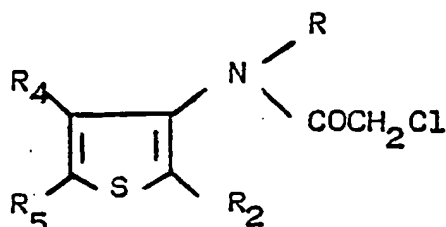
Es wurde gefunden, daß Verbindungen der Formel I leicht zu Verbindungen der Formel II



II,

worin R, R_2 , R_4 und R_5 obige Bedeutung besitzen, dehydriert werden können.

Verbindungen der Formel II sind bekannte Zwischenprodukte für die Herstellung von Verbindungen der Formel III



III,

worin R, R₂, R₄ und R₅ obige Bedeutung besitzen.

Ein Aspekt der Erfindung ist die Herstellung von Verbindungen der Formel II durch Dehydrierung von Verbindungen der Formel I.

Die Dehydrierung kann katalytisch oder durch Oxydation mit Sauerstoff oder einem Oxydationsmittel wie Schwefel, Sulfurylchlorid oder Thionylchlorid erfolgen; vorzugsweise erfolgt sie katalytisch oder mittels Thionylchlorid als Oxydationsmittel. Insbesondere erweist sich Thionylchlorid überraschend gut geeignet für die Dehydrierung von Verbindungen der Formel I.

Die katalytische Dehydrierung einer Verbindung der Formel I kann in Gegenwart jedes Dehydrierungskatalysators durchgeführt werden. Beispiele bekannter Dehydrierungskatalysatoren, die bei der erfindungsgemäßen Dehydrierung verwendet werden können, sind z. B. Edelmetalle wie Pt oder Pd oder andere Metalle wie Cr₂O₃ oder Mischungen davon mit anderen Metallen wie CuO. Die katalytische Dehydrierung kann unter für solche Reaktionen bekannten Bedingungen erfolgen. Bei Verwendung von z. B. Pt als Katalysator wird dieser fein über einen Träger wie Aktivkohle verteilt (z. B. 5% Pt/C). Die Dehydrierung wird dann zweckmäßig unter Erhitzen, vorzugsweise auf eine Temperatur über 180°C, z. B. bei 220°C oder höherer Temperatur, und unter Inertgasatmosphäre, z. B. unter N₂, durchgeführt.

Verbindungen der Formel I reagieren — sogar unter Raumtemperatur — mit Sauerstoff unter Bildung eines Zwischenproduktes, welches sich durch Erhitzen, im allgemeinen auf von 100°C oder darüber, zu einer Verbindung der Formel II umlagert. Diese Umlagerung wird zweckmäßig in einer Stufe durch Oxydation oberhalb der Umlagerungstemperatur in einem geeigneten Lösungsmittel, z. B. einem aromatischen Lösungsmittel wie Toluol, unter Rückfluß durchgeführt.

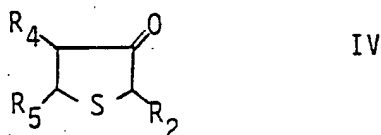
Bei Verwendung eines Oxydationsmittels wird die Oxydation zweckmäßig in einen unter den Reaktionsbedingungen inerten Lösungsmittel durchgeführt. Beispiele geeigneter Lösungsmittel sind chlorierte Kohlenwasserstoffe wie CH₂Cl₂ und Kohlenwasserstoffe wie Toluol oder Cyclohexan. Bei Verwendung von Schwefel als Oxydationsmittel wird die Oxydation zweckmäßig unter Erwärmen durchgeführt, falls Sulfurylchlorid oder Thionylchlorid als Oxydationsmittel verwendet wird, liegt die Reaktionstemperatur zweckmäßig im Bereich von -30°C bis +80°C, z. B. bei Raumtemperatur (ca. 20°C bis 30°C).

Thionylchlorid ist überraschend gut geeignet für die erfindungsgemäße Oxydation: die Reaktion kann unter milden Bedingungen durchgeführt werden und unerwünschte Nebenreaktionen (wie Kernchlorierung, weitere Oxydation usw.) werden nicht beobachtet.

Die so erhaltenen Verbindungen der Formel II können durch N-Chloracetylierung zu Verbindungen der Formel III umgesetzt werden. Die N-Chloracetylierung kann unter für die Herstellung von Chloracetamiden aus entsprechenden Aminen bekannten Bedingungen erfolgen, beispielsweise unter den in der GB Patentanmeldung 2 114 566A beschriebenen Bedingungen.

Falls die Verbindungen der Formel I mittels Sulfurylchlorid oder Thionylchlorid oxydiert werden, werden die Verbindungen der Formel II in Form des Hydrochlorid-Säureadditionssalzes erhalten. Dieses Hydrochlorid kann weiter mit Chloracetylchlorid umgesetzt werden ohne vorherige Isolierung aus dem Reaktionsgemisch und in Abwesenheit einer Base, und ergibt die Verbindung der Formel III in praktisch quantitativen Ausbeuten.

Die Verbindungen der Formel I können leicht aus den entsprechenden Tetrahydrothiophen-3-onen der Formel IV



IV

worin R₁, R₄ und R₅ obige Bedeutung besitzen, durch Umsetzung mit einem Amin der Formel V



V

worin R obige Bedeutung besitzt, erhalten werden.

Solche Kondensationsreaktion wird zweckmäßig in einem unter den Reaktionsbedingungen inerten Lösungsmittel wie Cyclohexan oder Toluol durchgeführt. Die Reaktion wird zweckmäßig unter Erhitzen, z. B. auf Rückflußtemperatur durchgeführt. Das Reaktionsprodukt wird zweckmäßig getrocknet, z. B. mit Hilfe eines Wasserabschneiders oder eines geeigneten Molekularsiebes, z. B. von 5 Å. Dies kann kontinuierlich erfolgen, indem man einen Kühler, z. B. einen Wasserkühler verwendet und das Kondensat über einen Turm leiten der einen Molekularsieb enthält, und zweckmäßig mittels N₂ vor atmosphärischem Sauerstoff geschützt wird.

Der hierin beschriebene Reaktionsweg zur Herstellung von Verbindungen der Formel III aus Verbindungen der Formel IV über Verbindungen der Formel I und II kann als Eintopfverfahren durchgeführt werden, d. h. die Verbindungen der Formel I und II werden mit guten Ausbeuten erhalten und müssen nicht aus dem Reaktionsgefäß isoliert werden für den nächsten Reaktionsschritt.

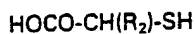
Verbindungen der Formel IV sind neu. Sie werden leicht durch Cyclisierung der Verbindungen der Formel VI



VI

worin R₂, R₄ und R₅ obige Bedeutung besitzen, erhalten.

Solche Cyclisierung kann unter den Bedingungen einer Ruzicka-Cyclisierung oder Modifikationen davon durchgeführt werden. Die Cyclisierung wird zweckmäßig unter Erwärmen durchgeführt; die Anwesenheit eines Kondensationsmittels wie $\text{Ba}(\text{OH})_2$, MnCO_3 , Fe-Pulver, Acetaten von Fe, $\text{Co}(\text{II})$ oder $\text{Ni}(\text{II})$, Essigsäureanhydrid/ LiCl oder eines tertiären Amins, z. B. eines Trialkylamins, fördert die Cyclisierung. Die Anwendung von Fe-Pulver oder eines Acetats von Fe, $\text{Co}(\text{III})$ oder $\text{Ni}(\text{II})$ als Kondensationsmittel ist besonders vorteilhaft. Der hierin verwendete Begriff Acetat von Fe umfaßt $\text{Fe}(\text{II})$ und $\text{Fe}(\text{III})$ -Acetat-Verbindungen wie $\text{Fe}(\text{II})$ acetat und $\text{Fe}(\text{OH})_2$ acetat. Verbindungen der Formel VI sind ebenfalls neu. Sie können aus leicht erhältlichen Ausgangsmaterialien, durch Additionsreaktion einer Verbindung der Formel VII



VII

worin R_2 obige Bedeutung besitzt,
an einer Verbindung der Formel VIII



VIII

worin R_4 und R_5 obige Bedeutung besitzen, erhalten werden.

Die Addition einer Verbindung der Formel VII an einer Verbindung der Formel VIII wird zweckmäßig unter den Bedingungen einer Michael-Addition oder Modifikationen davon durchgeführt. Die Addition erfolgt zweckmäßig unter Erhitzen. Die Verbindung der Formel VII kann dabei in Salzform (als Carboxylat Salz), z. B. in einer Alkalimetallsalzform, beispielsweise der Na-Carboxylatform eingesetzt werden. Die Verbindung der Formel VII kann aber auch in freier saurer Form verwendet werden; in diesem Falle erfolgt die Addition zweckmäßig in Gegenwart eines tert. Amins, z. B. eines Trialkylamins wie Tri(n-butyl)-amin oder eines Acetates von Fe, $\text{Co}(\text{II})$ oder $\text{Ni}(\text{II})$.

Letztere Verfahrensvariante kann auch ohne Lösungsmittel durchgeführt werden, die Umsetzung erfolgt rasch und mit hoher Ausbeute, nicht-reagiertes Ausgangsmaterial kann zurückgewonnen werden und die Verbindungen der Formel IV weiter cyclisiert werden.

R_2 ist vorzugsweise CH_3 . R_4 ist vorzugsweise CH_3 .

R_5 ist vorzugsweise H, R bedeutet vorzugsweise $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OCH}_3$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-O-n-C}_3\text{H}_7$ oder $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-iC}_3\text{H}_7$, mehr bevorzugt $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2\text{-OCH}_3$.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung. Temperaturangaben erfolgen in Celsiusgrad.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1: N-(1-Methoxyprop-2-yl)-2,4-dimethyltetrahydrothien-3-ylidenamin

Ein Gemisch von 0,2 mol 2,4-Dimethyltetrahydrothiophen-3-on, 0,225 ml 1-Methoxy-2-aminopropan und 50 ml Cyclohexan wird in einem Kolben vorgelegt. Der Kolben wird derart mit einem Thermometer, einem Wasserkühler und einem mit 31 g Molekularsieb 5A gefüllten Turm ausgestattet, daß das Kondensat des siedenden Reaktionsgemisches kontinuierlich über den Turm geleitet wird. Die Apparatur ist mittels N_2 geschützt, um Luftsauerstoff auszuschließen. Das Reaktionsgemisch wird während 9 Stunden gekocht. Die Titelverbindung wird dann vakuumdestilliert bei 0,5 Torr im Siedebereich von 65 bis 80°C.

Beispiel 2: N-(1-Methoxyprop-2-yl)-2,4-dimethyl-3-amino-thiophen

Zu einer Lösung von 0,1 mol N-(1-methoxyprop-2-yl)-2,4-dimethyltetrahydrothien-3-ylidenimin in 80 ml Toluol werden unter Rühren und Kühlen auf 10 bis 20°C 0,1 ml Thionylchlorid gelöst in 20 ml Toluol zugetropft. Nach einstündigem Rühren wird das Reaktionsgemisch mit konzentrierter Natronlauge alkalisch gestellt. Die wäßrige Phase wird abgetrennt, die organische Phase mit Wasser gewaschen, getrocknet und Toluol im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand wird bei 0,2 Torr destilliert und liefert die Titelverbindung im Siedebereich von 70 bis 72°C.

Beispiel 3: N-(1-Methoxyprop-2-yl)-2,4-dimethylaminothiophen

Zu 0,013 mol Schwefelpulver in 2 ml unter Rückfluß siedendem Toluol werden innerhalb von 5 Minuten N-(1-Methoxyprop-2-yl)-2,4-dimethyltetrahydrothien-3-ylidenimin getropft. Nach weiteren 5 Minuten bei Rückfluß wird das Rohprodukt in einer Kugelrohrapparatur bei 0,5 Torr bei 150 bis 170°C destilliert, wobei die Titelverbindung als klares Destillat erhalten wird.

Beispiel 4: N-(1-Methoxyprop-2-yl)-2,4-dimethylaminothiophen

0,1 Mol N-(1-Methoxyprop-2-yl)-2,4-dimethyltetrahydrothien-3-ylidenimin werden unter einer N_2 -Atmosphäre mit 2 g 5%ige Platin-auf-Aktivkohle 11 Stunden auf 200°C erhitzt. Der Katalysator wird abfiltriert und das Filtrat bei 0,1 Torr destilliert. Die Titelverbindung wird dabei mit einem Siedebereich von 68 bis 71°C erhalten.

Beispiel 5: N-(2,4-Dimethylthien-3-yl)-N-(1-methoxyprop-2-yl)-chloracetamid

a) Unter Verwendung der Verbindung der Formel II in Salzform.

Durch 40 minütiges Zutropfen einer Lösung von 0,02 mol Thionylchlorid in 5 ml Toluol zu 0,02 mol N-(1-Methoxyprop-2-yl)-2,4-dimethyltetrahydrothien-3-ylidenimin, gelöst in 10 ml Toluol, bei 20° und zweistündigem Rühren wird das Hydrochlorid von N-(1-Methoxyprop-2-yl)-2,4-dimethyl-3-aminothiophen hergestellt. Das Reaktionsgemisch wird mit 0,02 mol Chloracetylchlorid, gelöst in 5 ml Toluol, versetzt. Dieses Gemisch wird 1 Stunde auf Rückfluß erhitzt, wobei Chlorwasserstoff entweicht. Das Produkt wird durch Säulenchromatographie auf Kieselgel mit Cyclohexan/Essigsäureäthylester (8:2) erhalten;

Sdp. 148–150°/0,03 Torr.

b) Unter Verwendung der Verbindung der Formel II in basischer Form.

240 g (1.75 Mol) K_2CO_3 in 250 ml H_2O werden bei Zimmertemperatur unter starkem Rühren 200 g (1.77 Mol) Chloracetylchlorid getropft. Nach halbstündiger Reaktionszeit bei Zimmertemperatur wird die organische Phase abgetrennt, mit Wasser gewaschen (2×200 ml), getrocknet (Na_2SO_4) und eingedampft.

Man erhält die Titelverbindung durch chromatographie an Kieselgel (Eluierung mit Hexan; Diethyläther 85:15). $R_f = 148-150^\circ/0.03$ Torr (Kugelrohr-Destilat)

Beispiel 6: 2,4-Dimethyltetrahydrothiophen-3-on

Cyclisierung von 2,5-Dimethyl-3-thiaadipinsäure

a) Mit Eisenpulver

100 Teile 2,5-Dimethyl-3-thiaadipinsäure werden mit 7.5 Gew.-% Eisenpulver auf $180-220^\circ$ erhitzt. Das dabei gebildete Destillat wird in Methylenchlorid gelöst, mit gesättigter Natriumbicarbonatlösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet. Die Titelverbindung wird bei 2 Torr destilliert, im Siedebereich von $39-40^\circ$.

b) Mit $Ba(OH)_2$

Eine Mischung von 0.94 Mol 2,5-Dimethyl-3-thiaadipinsäure und 10 g $Ba(OH)_2$ wird während 24 Stunden in einem Destillierkolben unter Rühren auf $230-250^\circ$ erhitzt. Das Destillat wird mit Diethyläther extrahiert, die Ätherlösung getrocknet (über $MgSO_4$) und im Vakuum destilliert. Die Titelverbindung hat einen Siedepunkt von $39-40^\circ$ (bei 2 Torr).

c) Mit Essigsäureanhydrid

0.5 ml 2,5-Dimethyl-3-thiaadipinsäure werden in 300 ml Essigsäureanhydrid mit 4 g Lithiumchlorid 6 Stunden bei 120° gerührt. Das Rohgemisch wird auf Eis gegossen und mit $10\text{ cm}^3 H_2SO_4$ versetzt. Das Gemisch wird über Nacht gerührt, unter Kühlung mit Eisstückchen mit konzentrierter Natronlauge alkalisch gestellt und mehrfach mit Diethyläther extrahiert. Die Ätherphase wird mit Wasser gewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet und eingedampft.

Der Rückstand wird über eine Vigreux-Kolonnen destilliert und liefert das Produkt bei 20 Torr mit einem Siedepunkt von $81-88^\circ$.

Beispiel 7: 2,5-Dimethyl-3-thiaadipinsäure

Zu 320 g (8 Mol) NaOH in 1300 ml H_2O werden inert 15 Min. 424 g (4 Mol) Thiomilchsäure getropft.

Nach dem Abklingen der exothermen Reaktion (35°) wird mit 344 g (4 Mol) Methacrylsäure versetzt und die Reaktionslösung anschließend 18 Std. bei 80° gerührt.

Dann wird auf 50° abgekühlt, auf eine Mischung von 3 kg Eis und 750 ml conc. Salzsäure gegossen und mit vier 1000 ml Portionen CH_2Cl_2 extrahiert. Die CH_2Cl_2 Extrakte werden mit Na_2SO_4 getrocknet und die organische Phase in Vakuumrotationsverdampfer eingedampft, wobei die Titelverbindung vom Smp. $78-80^\circ$ in Form farblosen Kristalle erhalten wird.

Beispiel 8: 2,4-Dimethyltetrahydrothiophen-3-on

a) Mit tertiären Aminen

Zu einem Gemisch von je 0.2 mol Thiomilchsäure und Methacrylsäure tropft man 0.2 mol Tributylamin, wobei die Temperatur bis auf 60° ansteigt. Dann wird eine Stunde auf $150-160^\circ$ erhitzt und anschließend die Temperatur auf $210-220^\circ$ gesteigert. Unter diesen Bedingungen destilliert bei ca. $150-170^\circ$ ein Gemisch der Titelverbindung, Wasser und Tributylamin über. Dieses wird in Essigsäureäthylester gelöst, mit Wasser verdünnt und mit 10%iger Salzsäure neutralisiert. Die organische Phase wird mit 2n Natronlauge extrahiert, neutralgewaschen, getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wird bei 15 Torr destilliert und liefert die Titelverbindung im Siedebereich von $70-73^\circ$.

b) Mit Eisenacetat

Ein Gemisch von 85.9 g Thiomilchsäure, 70.0 g Methacrylsäure und 0.8 g Fe-Acetat wird gerührt und während 1 Stunde auf $150-160^\circ$ erhitzt. Dann werden noch 0.8 g Fe-Acetat zugegeben, wobei die Temperatur während 2 Stunden auf $200-210^\circ$ erhöht wird, wobei 103.9 g eines Destillates erhalten werden. Dieses wird in 200 ml Cyclohexan gelöst, mit NaOH alkalisch gestellt und im Wasserabscheider abgetrennt. Die vereinigten organischen Phasen werden gewaschen mit Wasser, getrocknet über $MgSO_4$ und bei 15 Torr eingedampft, wobei die Titelverbindung erhalten wird.

Die wäßrige Phase wird mit HCl sauer gestellt und mit CH_2Cl_2 extrahiert. Das Extrakt wird mit Wasser gewaschen, getrocknet über $MgSO_4$, und eingedampft bei 15 Torr, wobei 10.6 g eines Gemisches von Methacrylsäure und Thiomilchsäure im Verhältnis 2:1 erhalten wird.

Beispiel 9: N-(1-Methoxyprop-2-yl)-2,4-dimethylaminothiophen

Eine Lösung von 2 g (0.01 Mol) N-(1-Methoxyprop-2-yl)-2,4-dimethyltetrahydrothien-3-ylidenimin in 3 g CCl_4 wird während 1 Stunde bei Raumtemperatur unter einer Sauerstoffatmosphäre gerührt. Es werden 200 ml O_2 verbraucht. Das NMR-Spektrum der Lösung zeigt keine Signale für aromatische Protonen. Die Titelverbindung wird im Kugelrohr-Apparatus bei 0.2 Torr und $150-180^\circ$ Lufttemperatur destilliert.